

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Tomoki NOBUTA et al.

Serial No. (unknown)

Filed herewith

SECONDARY BATTERY OF PROTON
CONDUCTIVE POLYMER

11002 U.S. PTO

09/986791



11/13/01

1000-345256

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a certified copy of applicants' corresponding patent application filed in Japan on 13 November 2000, under No.2000-345256.

Applicants herewith claim the benefit of the priority filing date of the above-identified application for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By

Benoit Castel

Benoit Castel
Attorney for Applicants
Registration No. 35,041
Customer No. 00466
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone: 703/521-2297

November 13, 2001

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-345256

出 願 人

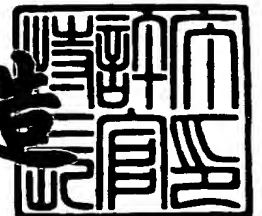
Applicant(s):

日本電気株式会社

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074381

【書類名】	特許願	
【整理番号】	71610108	
【提出日】	平成12年11月13日	
【あて先】	特許庁長官 殿	
【国際特許分類】	H01M 10/04	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	信田 知希	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	西山 利彦	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	紙透 浩幸	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	原田 学	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	黒崎 雅人	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	中川 裕二	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	吉田 真也	
【発明者】		
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号	日本電気株式会社内
【氏名】	三谷 勝哉	

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン伝導型ポリマー 2 次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極が電解液中でセパレータを介して対向配置されており、充放電において、正極及び負極中の電極活物質であるインドール三量体及び π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー 2 次電池において、液中のプロトン濃度とアニオン濃度がそれぞれ 5 ～ 4 0 %、3 0 ～ 6 0 % からなり、少なくともアニオン濃度がプロトン濃度よりも高い電解液を用いたことを特徴とする 2 次電池。

【請求項 2】 電解液が硫酸水溶液であり、該硫酸水溶液中に硫酸水素塩を添加したことを特徴とする請求項 1 に記載の 2 次電池。

【請求項 3】 硫酸水素塩が硫酸水素カリウムであることを特徴とする請求項 2 に記載の 2 次電池。

【請求項 4】 硫酸水素塩が硫酸水素 4 級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の 2 次電池。

【請求項 5】 電解液中の硫酸濃度が、5 ～ 4 0 質量%であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の 2 次電池。

【請求項 6】 電解液中に添加される硫酸水素塩の濃度が、質量比で硫酸 1 0 0 に対し、5 ～ 4 5 であることを特徴とする請求項 2 乃至 5 のいずれかに記載の 2 次電池。

【請求項 7】 正極の電極活物質がポリアニリン、ポリジアニリン、ポリジアミノアントラキノン、ポリビフェニルアニリン、ポリナフチルアニリン、インドール三量体及びその誘導体からなる群から選択されたものであり、負極の正極活物質がポリピリジン、ポリピリミジン、ポリキノキサリン及びその誘導体からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン伝導型ポリマー 2 次電池に関し、特に容量特性及びサイクル性の改良された 2 次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導型ポリマー 2 次電池は、正極集電体上に正極電極を、負極集電体上に負極電極をそれぞれ形成し、これらをセパレータを介して貼り合わせた構成であり、また、電解液として、プロトン源を含む水溶液、非水溶液が充填されている。

【0003】

電極の形成方法としては、導電性ゴムシートなどの集電体上にドーブ又は未ドーブの原料ポリマーの粉末と導電補助剤に結着剤を添加して、スラリーを調整し、所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって所望の電極密度・膜厚を有する電極を形成する。

【0004】

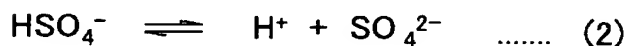
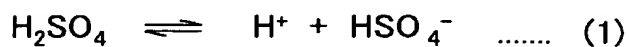
このように形成した正極電極、負極電極をセパレータを介して対向配置し、電池を構成する。

【0005】

電解液として、特に硫酸水溶液が利用されるが、硫酸は水溶液中では、2 段に解離して、プロトンを系内に供給する。

【0006】

【外 1】



【0007】

第 2 段（式（2））の解離定数（ pK_2 ）は 1.9 と比較的小さく、水溶液中の陰イオンとしては第 1 段（式（1））の HSO_4^- が支配的である。

【0008】

図 4 は、電解液として硫酸濃度 40 wt % と 20 wt % の場合（後述の比較例

2, 3) の端子電圧と容量とを比較したグラフであるが、硫酸濃度を高くすることによって、初期容量は向上している。しかしながら、サイクル特性に関しては、図5に示すように、硫酸濃度40wt%では、極端に容量が低下していることがわかる。

【0009】

プロトン伝導型ポリマー電池では、この HSO_4^- などがドーパントとしてポリマー中にドーピングされており、硫酸濃度を高めることによって電極材料の電気伝導度を高めることができ、高容量の2次電池を形成することができるが、単純に電解液の硫酸濃度を高めるとこのようにサイクル特性が低下してしまうため、プロトン伝導型ポリマー電池では、硫酸濃度は20wt%程度に設定されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

この硫酸濃度（ドーパント濃度）では、電極への初期ドーピング率が十分ではなく、また充放電に伴う電気化学的ドーピングにより電解液濃度が変化し、容量的に十分に満足できるものとはいえなかった。また、サイクル特性についても十分とはいえず、さらに低温特性も不十分であった。

【0011】

本発明の目的は、容量、サイクル特性共に優れたプロトン伝導型ポリマー2次電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、十分なドーピングを行うために硫酸濃度を高めた際にサイクル特性が劣化する原因が、同時に系内のプロトン濃度を高めていたために、過酸化状態となり電極材料の劣化を促進していることを見出した。従って、ドーパントアニオン濃度を高める一方、系内のプロトン濃度の増大を抑えるため、プロトン源とはならず、系内のアニオン種と同等のアニオンを供給しうる物質を添加することで、プロトン濃度を変動させずにドーパント（アニオン種）濃度のみを高めることができ、容量の増大と共に、サイクル特性も向上させることができた。

【0013】

すなわち本発明は、正極と負極が電解液中でセパレータを介して対向配置されており、充放電において、正極及び負極中の電極活物質であるインドール三量体及び π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー2次電池において、液中のプロトン濃度とアニオン濃度がそれぞれ5～40%、30～60%からなり、少なくともアニオン濃度がプロトン濃度よりも高い電解液を用いたことを特徴とする2次電池に関するものである。

【0014】

特に、電解液が硫酸水溶液である場合、プロトンを供給しない硫酸水素塩を添加することが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

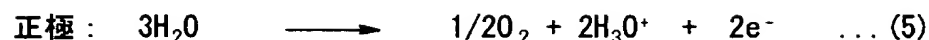
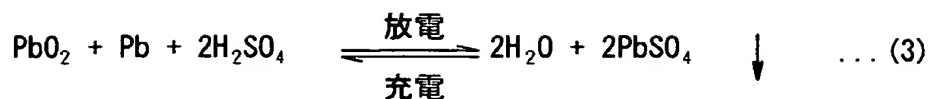
本発明の2次電池と同様に、硫酸水溶液を電解液とするものに、鉛蓄電池があり、例えば、特開平8-162147号公報には、添加剤として電解液に硫酸水素塩を添加することが開示されている。該公報では、硫酸水素塩の添加により容量の向上と寿命延長を図ることができるとしており、本発明に類似している。

【0016】

鉛蓄電池では、下記の反応式(3)による充放電反応が起こるが、同時に副反応として水の電気分解(式(4)、(5))が起こり、この結果、水分量が減少する。また、過放電状態で放置されると、自己放電により電解液中の硫酸濃度の低下から液比重が低下して、 $PbSO_4$ の溶解度が増大して Pb^{2+} が多量に溶出し、液中の OH^- や O^{2-} と結合して PbO_x の結晶を生成する。また、酸化反応により電解液のpHが高くなり電位が下がるため、正極格子近傍では還元反応により非還元性の $PbSO_4$ の結晶が析出する。

【0017】

【外 2】



【0018】

従って、鉛蓄電池では、これらの結晶析出を抑制する観点から添加剤として硫酸塩を添加しており、さらに該公報では、従来の硫酸塩よりも硫酸水素塩の添加がより効果的であることを示唆している。

【0019】

しかしながら、本発明のプロトン伝導型ポリマー電池では、充放電にプロトンのみに関与するものであって、結晶析出や水の電気分解を伴う鉛蓄電池とは全く反応機構が異なるものである。

【0020】

本発明で電極活物質として用いる導電性ポリマーは、ドーピングすることにより電気伝導性を発現する。従って、ドーピング反応における導電性ポリマーの活性効果は電解液濃度に依存し、前記したように、濃度が高すぎれば過酸化状態となり電極構造が劣化し、経時的な容量減少を伴い電池寿命が悪化する。他方、濃度が低すぎると活性度が不十分となり、電池容量を高めることができず、充放電効率が悪化する。

【0021】

そこで、本発明では、導電性ポリマーの活性化を実現するために、対極導電性ポリマーのドーピング反応において、プロトン濃度を増加させずに硫酸水溶液からなる電解液中でプロトンを供与せず、ドーパント供与可能な化学物質を添加することにより、ドーピング反応に十分なドーパントを介在させて化学的及び電気化学的な対極活物質の活性化効果を実現したものである。これにより、高プロトン濃度となることによる電極構造の劣化が抑制されると共に、ドーピング効率の向上に伴い電極活性が向上し、高容量化が実現できた。

【 0 0 2 2 】

電極構造の劣化を抑えるため、プロトン濃度は5～40%、より好ましくは5～20%であることが望ましい。一方、ドーパントアニオンの濃度は、十分な活性を与えるため、プロトン濃度よりも高いレベルに保持することが重要であるが、あまり高くしすぎると電解液粘度が高くなり、また、低温時に結晶析出するなど、実用的でなくなる場合があることから、30～60%、より好ましくは30～50%の範囲とすることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

さらに、本発明では、添加化学物質として、電解液である硫酸水溶液中のドーパントアニオンと同一化学種を示す硫酸水素イオン (HSO_4^-) を供与しうる硫酸水素塩を選定した。硫酸水素塩は X-HSO_4 [X は N^+R_4 ($\text{R}=\text{H}$ 又はアルキル基)、 K 、 Na など] で表されるものであり、水溶液中への溶解性に優れたものが使用できる。なお、本発明者の検討によれば、カチオン種の差異による影響はあまりなかった。

【 0 0 2 4 】

ドーパントアニオンを同一化学種とすることにより、対極活物質の体積変化が抑えられ、構造的な劣化をも抑制することができ、これにより、現状より電池寿命を向上させることが可能となる。

【 0 0 2 5 】

加えて、硫酸水素塩は水に対する溶解度が大きく(約50%/25℃ H_2O)、また、酸性度も大きいいため高いカチオン輸率を有する化学物質であるため、プロトン伝導性ポリマー電池の使用環境温度で、少量の添加によっても低温時の電池内部抵抗を低減させる効果があり、放電容量を従来より大きく向上させることが可能である。

【 0 0 2 6 】

電解液中の硫酸濃度としては、5～40質量%、より好ましくは5～20質量%であることが望ましく、また、添加する硫酸水素塩の濃度は硫酸100に対する質量比で5～45、より好ましくは10～30が望ましい。なお、硫酸濃度が低い場合には硫酸水素塩の添加量は多めに設定するのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

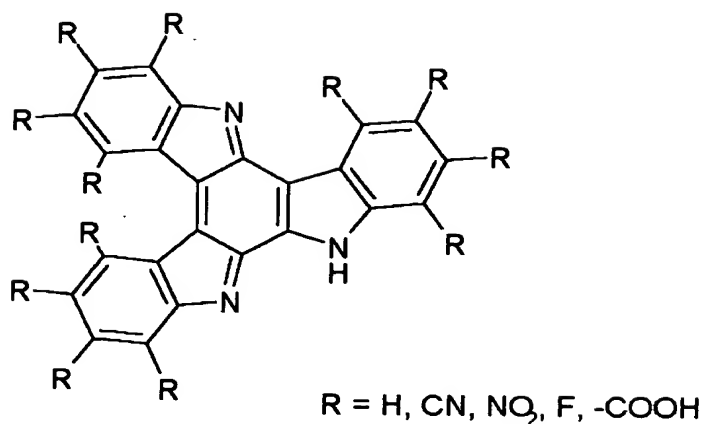
次に、本発明の 2 次電池の構成を図面を参照して説明する。図 1 は本発明に係るプロトン伝導型ポリマー 2 次電池の概略図である。正極集電体 1 上に正極電極 2 が設けられ、負極集電体 5 上に負極電極 4 が設けられ、これらは、セパレータ 3 を介して対向するように貼り合わされて電池を構成している。また、この例では、セパレータ 3 はガスケット 6 に保持されて正極と負極とを完全に分離しているが、電極間を分離する領域にのみセパレータを設け、電解液の分離を行わないようにしてもよい。

【 0 0 2 8 】

各電極は、ポリマー電極活物質とカーボンプラックなどの導電付与剤とを含み、これらを結着剤マトリクス中に分散させた、或いはこれらを熱プレスして成形したもので、電極活物質として用いられるポリマーとして、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、ポリピリジン、ポリピリミジン、インドール三量体、ポリアミノアントラキノン、及びこれらの誘導体などの π 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどのヒドロキシル基（キノン酸素が共役によりヒドロキシル基となったもの）含有高分子が挙げられる。これらポリマーにドーピングを施すことによりレドックス対が形成されて導電性が発現する。これらポリマーの正極、負極への適用には、これらのポリマーから酸化還元電位の差異により選択組み合わせて用いる。正極の電極活物質がポリアニリン、ポリジアニリン、ポリジアミノアントラキノン、ポリビフェニルアニリン、ポリナフチルアニリン、インドール三量体及びこれらの誘導体からなる群から選択されたものであり、負極の正極活物質がポリピリジン、ポリピリミジン、ポリキノキサリン及びその誘導体からなる群から選択されたものであることが好ましく、特に、正極活物質として下記のインドール三量体又はその誘導体と、負極活物質として下記のポリフェニルキノキサリンとの組み合わせは好ましい。

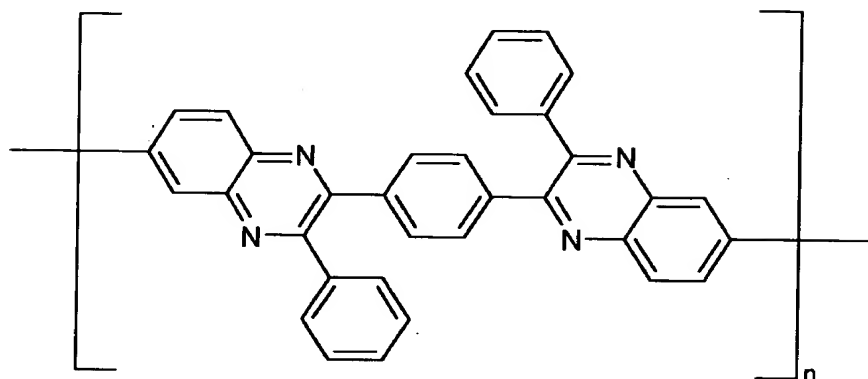
【 0 0 2 9 】

【化 1】



【 0 0 3 0】

【化 2】



【 0 0 3 1】

以上の説明では、セパレータのみを介して構成されるポリマー 2 次電池について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固体電解質、ゲル状固体電解質、溶融塩電解質を有する構成にも適用できるものである。

【 0 0 3 2】

また、電解液についても硫酸水溶液のみに限定されるものではなく、プロトン濃度を増加させずにドーパント種のみを増加を行うことができるものであれば、他のプロトン酸系電解質、例えば、塩酸系やリン酸系にも適用可能である。

【 0 0 3 3】

【実施例】

以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施

例のみに限定されるものではない。

【0034】

正極活物質として三量体（5-シアノインドール）と、導電性補助剤として気相成長カーボンの質量比3：1の混合物に、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン（平均分子量：1100）を質量比で8wt%添加し、この混合物をホモジナイザーで十分に攪拌した。これを所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって所望の電極密度・膜厚を有する正極電極を形成した。

【0035】

また、負極活物質としてポリフェニルキノキサリンと導電性補助剤として気相成長カーボンKB600の質量比3：1の混合物をホモジナイザーで十分に攪拌して調製した。これを所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって所望の電極密度・膜厚を有する負極電極を形成した。

【0036】

セパレータとして厚さ20～50 μ mのポリオレフィン系多孔質膜を介して上記作製した正極電極及び負極電極を電極面を対向配置して貼り合わせ、2次電池を得た。

【0037】

このように製造した2次電池に対し、電解液を下記表1に示すように種々変更し、初期容量と10000サイクル後の容量について測定した。結果を表1に併せて示す。サイクル条件は以下のとおりである。

【0038】

充電：1A、1.2V、10minCCCV充電

放電：0.2AでCC放電、終止電圧＝0.8V

【0039】

【表 1】

	電解液組成			容量特性 ²⁾	
	硫酸濃度	添加剤	添加剤濃度 ¹⁾	初期	サイクル試験後
実施例 1	20wt%	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{HSO}_4^-$	20wt%	130%	90%
実施例 2	20wt%	$\text{K}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$	10wt%	130%	89%
比較例 1	20wt%	p-TSA ³⁾	20wt%	110%	81%
比較例 2	40wt%	なし	—	115%	61%
比較例 3	20wt%	なし	—	100%	82%

1) 硫酸に対する質量%

2) 比較例 2 の初期容量を 1 0 0 % とした場合の相対値

3) パラトルエンスルホン酸

【 0 0 4 0 】

また、図 2 は、端子電圧による容量の変化を示し、図 3 は、1 0 0 0 0 回のサイクルまでの容量の変化を示すグラフである。

【 0 0 4 1 】

これらの結果から、本発明の硫酸水素塩を添加した実施例 1, 2 では高容量であり、サイクル特性にも優れている。一方、パラトルエンスルホン酸などのプロトンを供与しうる添加剤では、アニオン濃度が高くなると同時にプロトン濃度も高くなり、その結果、容量、サイクル性共に無添加の場合よりも悪い結果を示している。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、プロトン伝導性ポリマー電池において、系内のプロトン濃度を増加させずに、ドーパントアニオンの濃度のみが高められることで、電極活物質の活性を十分に高めることが可能となり、特に添加剤によるドーパント種を電解液と同一化学種とすることで電極の体積変化も抑えられ、構造的な劣化が抑制され、従来よりも長寿命の電池を提供することが可能となる。さらに、添加剤の添加により硫酸濃度を高くしなくても系内の化学種濃度が高められることにより、モル凝固点効果により低温特性も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態になる電池の概略断面図である。

【図 2】

端子電圧による容量変化を示すグラフである。

【図 3】

サイクル試験における容量変化の経過を示すグラフである。

【図 4】

硫酸濃度を変えた場合の、端子電圧による容量変化を示すグラフである。

【図 5】

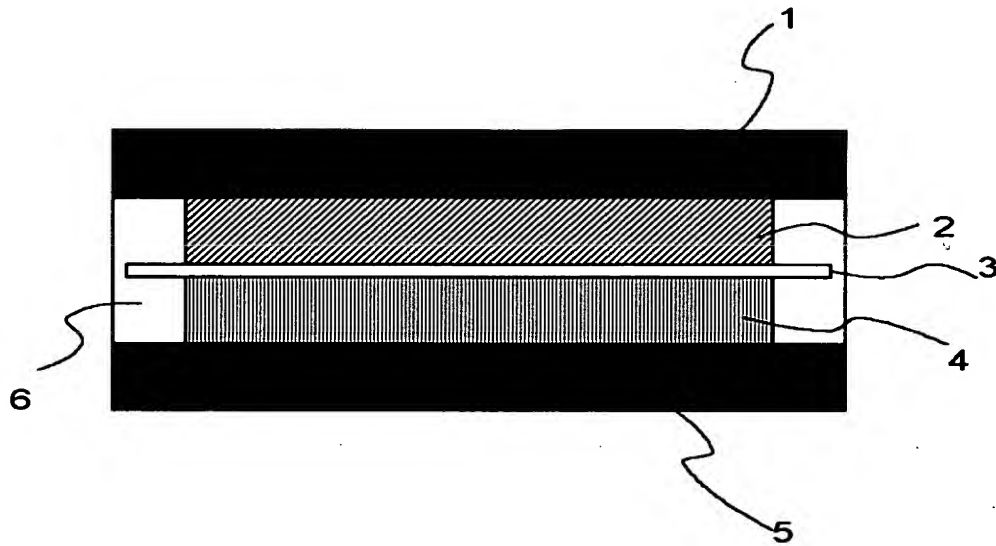
硫酸濃度を変えた場合の、サイクル試験における容量変化の経過を示すグラフである。

【符号の説明】

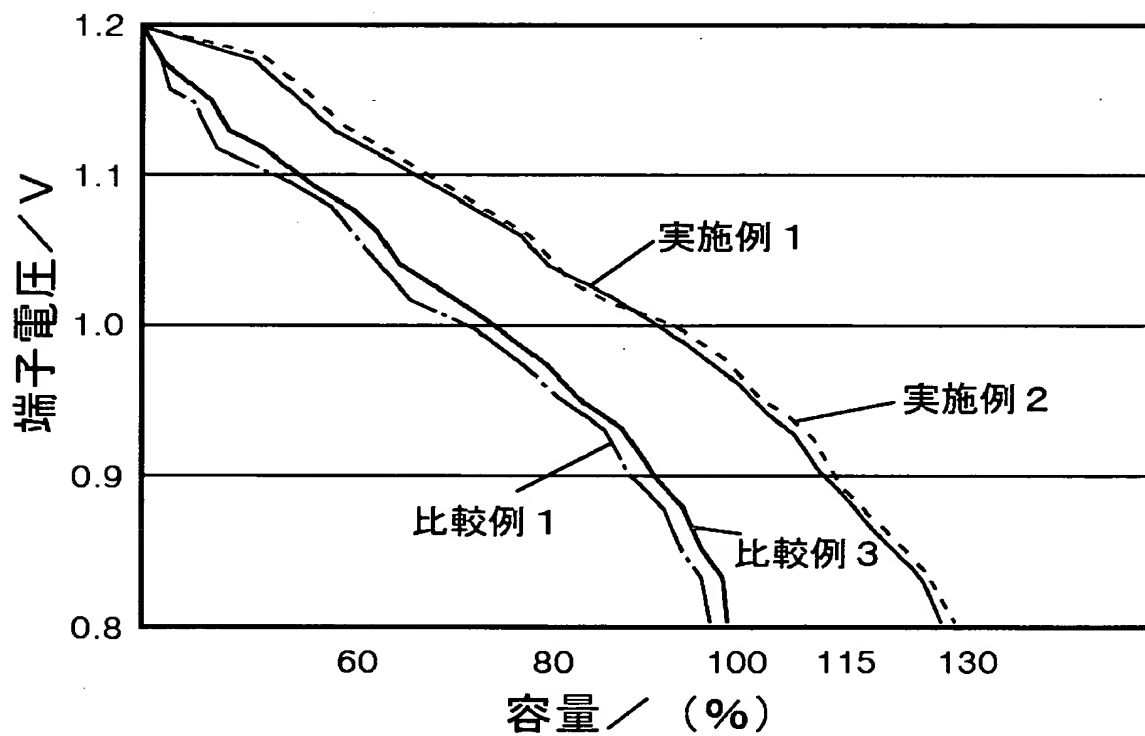
- 1 正極集電体
- 2 正極電極
- 3 セパレータ
- 4 負極電極
- 5 負極集電体
- 6 ガスケット

【書類名】 図面

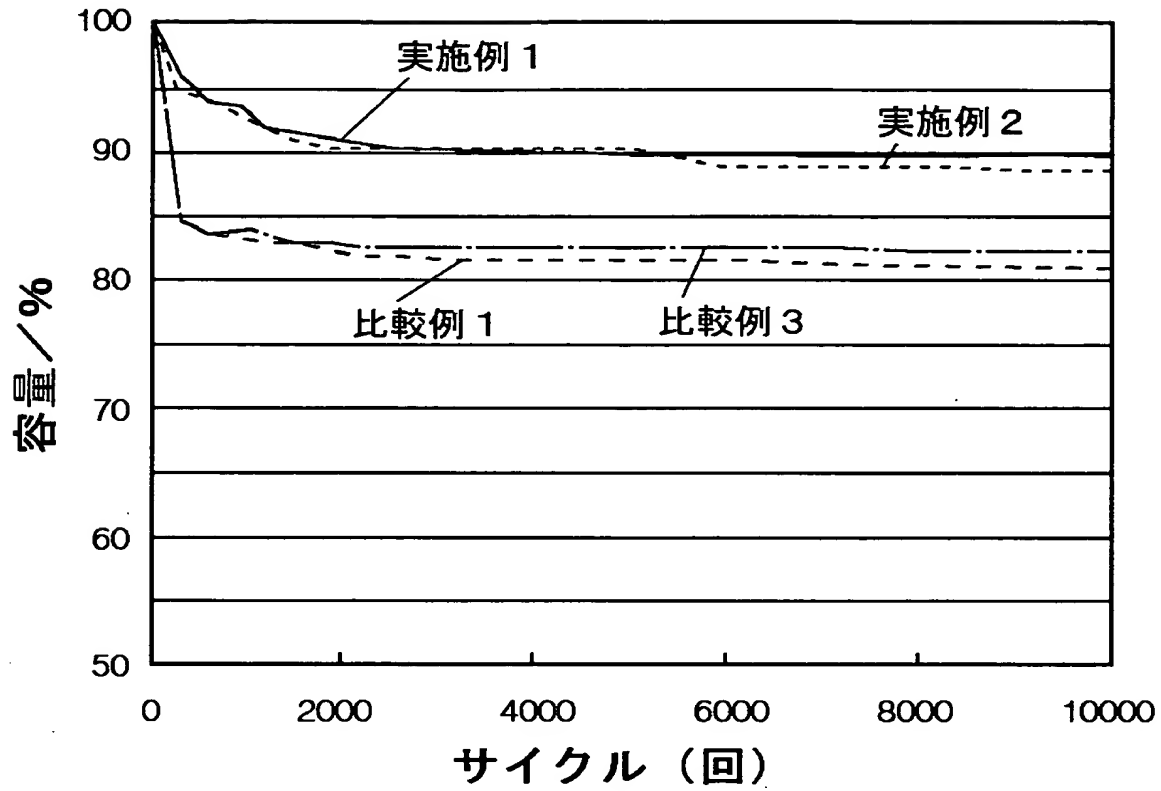
【図 1】



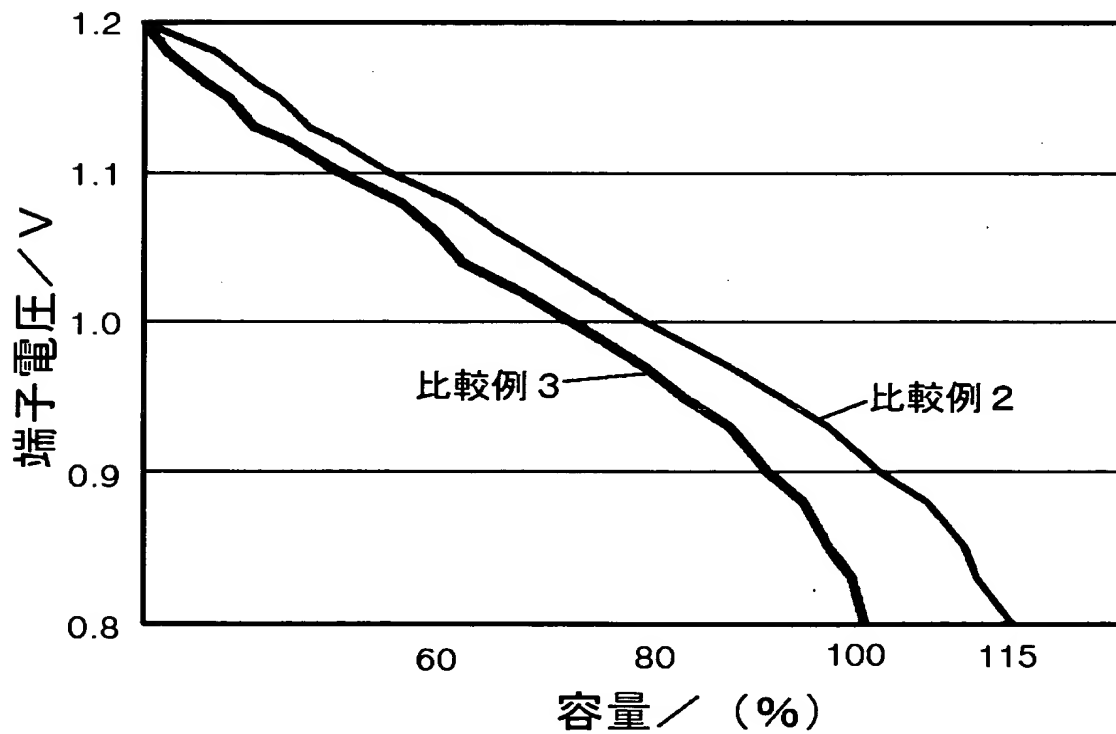
【図 2】



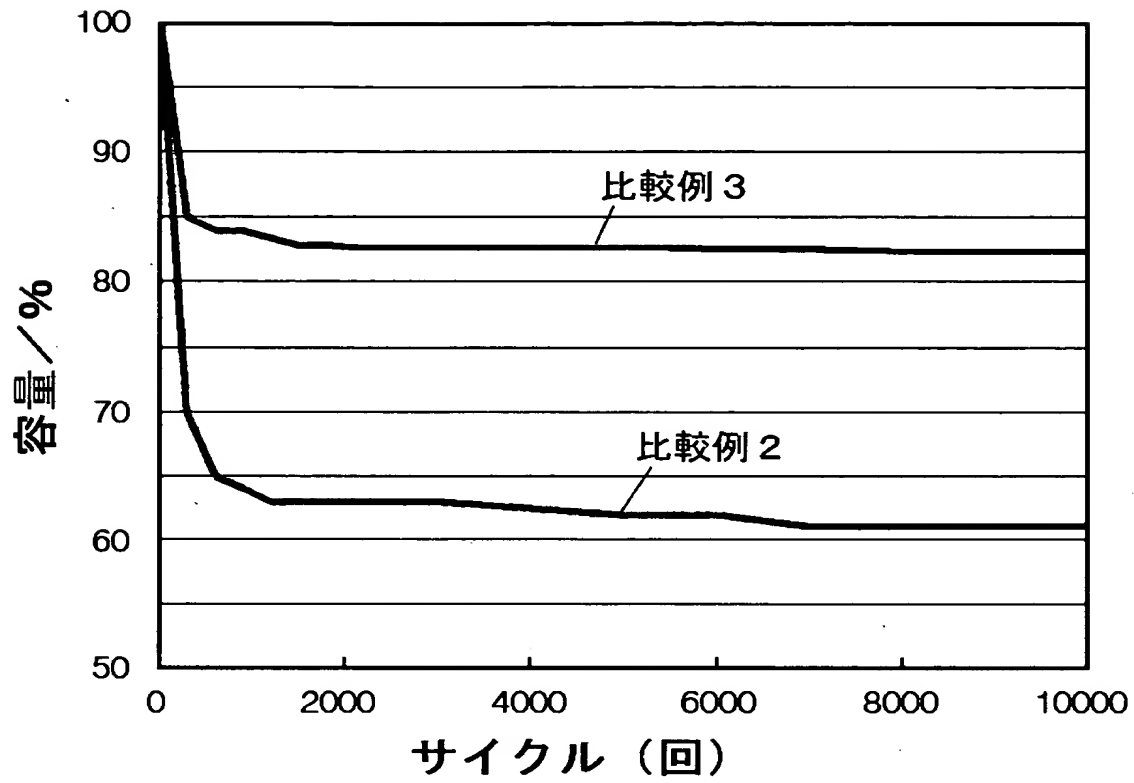
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量、サイクル特性共に優れたプロトン伝導型ポリマー 2 次電池を提供する。

【解決手段】 正極と負極が電解液中でセパレータを介して対向配置されており、充放電において、正極及び負極中の電極活物質であるインドール三量体及び π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー 2 次電池において、液中のプロトン濃度とアニオン濃度がそれぞれ 5 ～ 4 0 %、3 0 ～ 6 0 % からなり、少なくともアニオン濃度がプロトン濃度よりも高い電解液を用いたことを特徴とする 2 次電池。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社